

원통형 수증기 개질기의 열적조건 변화에 따른 개질성능 평가 Performance Evaluation of a Cylindrical Steam Reformer with Various Thermal Conditions

한훈식(Hun Sik Han)¹, 김서영(Seo Young Kim)², 강상우(Sarng Woo Karng)^{2*}

¹한국원자력연구원 유체계통설계부, ²한국과학기술연구원 도시에너지시스템연구단

¹Fluid System Design Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

²Center for Urban Energy System Research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received August 7, 2013; revision received April 20, 2014; Accepted: April 21, 2014)

Abstract The experimental performance evaluation of a cylindrical steam reformer with various thermal conditions has been conducted. The bottom space of the cylindrical reactor was packed with Ruthenium (Ru) catalyst. A three-segment furnace was installed to create the axially variable boundary temperature distribution. Six K-type thermocouples were inserted into the catalyst layer, and three exhaust ports were fabricated on the side wall along the flow direction. The exhausted gases at each port were analyzed by using gas chromatograph (GC) system. The experimental results showed that the reforming reaction occurs intensively in the upstream region and more hydrogen is obtained when the intake gas is sufficiently heated up through the enhanced steam reforming (SR) reaction. The axially increasing boundary temperature setup provided the maximally accumulated reforming efficiency of 74.8%, when the reactor was placed at the 3rd section of the furnace.

Key words Steam reformer(수증기 개질기), Boundary temperature distribution(경계온도 분포), Accumulated reforming efficiency(개질누적효율)

* Corresponding author, E-mail: libra@kist.re.kr

기호설명

C : 몰농도 [mol/m^3]
 LHV : 저위 발열량 [J/mol]
 T : 온도 [$^{\circ}\text{C}$]

그리스 문자

Δh : 반응 엔탈피 [J/mol]
 η : 개질 효율

하첨자

1 : 전기로 1영역
2 : 전기로 2영역
3 : 전기로 3영역
inlet : 입구
outlet : 출구

1. 서 론

전 세계적으로 환경오염 규제강화와 에너지 부존자원양의 감소에 따른 환경적·자원적 요구조건을 충족시킬 수 있는 대안으로 주목받고 있는 신재생에너지

기술은 친환경성, 에너지공급원의 다원화 등 다양한 장점으로 인해 비약적인 발전을 거듭하고 있다. 그 중 수소에너지는 오염물질의 배출이 거의 없고 에너지 밀도가 높아 우주발사체, 연료전지 및 수소엔진의 에너지원으로 사용되고 있으며, 수소생산·저장·이송 등의 수소에너지 기술은 미래 수소경제시대의 핵심기반 기술로서 적극적인 연구개발이 이루어지고 있다.

수소를 생산하는 방법으로는 화석연료를 개질하는 방법, 바이오매스를 가스화하는 방법, 그리고 대체에너지 또는 차세대 원자로와 연계하여 물을 전기분해하는 방법이 있다. 진정한 의미의 수소경제사회 구현을 위하여 태양광·풍력 등과 같은 재생에너지원을 이용하여 물로부터 수소생산을 해야 하지만 효율과 경제성이 떨어져 활용도가 낮다. 이와 같은 이유로 화석연료를 개질하여 수소를 추출하는 연료개질(fuel reforming) 방법이 과도기적으로 사용되고 있는 실정이다.^(1, 2)

연료를 개질하는 방식에는 수증기 개질(Steam Reforming, SR), 부분산화 개질(Partial Oxidation Reforming, POx), 그리고 자율 개질(Autothermal Reforming, ATR) 방식이 있다. 이 중 수증기 개질 방식은 다른 방식에 비해 개질효율이 높고 경제적이어서 산업용 수소생산 플랜트

에 널리 채택되고 있고, 전 세계의 수소 생산량 중 50%가 이 방식으로 생산되고 있다.⁽²⁾ 수증기 개질은 탄화수소 계열의 연료와 고온의 수증기와의 촉매반응에 의하여 수소가 생성되는 방식으로 전체 반응이 흡열 반응이기 때문에 외부에서 반응열을 공급해주어야 한다. 따라서 반응기의 적절한 온도 유지를 위한 외부로부터의 열공급이 개질기 성능에 매우 중요한 영향을 미치게 된다.^(3, 4)

본 연구에서 메탄을 이용한 수증기 개질기에 있어 반응기 경계온도 분포가 개질 성능에 미치는 영향을 알아보려고 한다. 이를 위해 반응기를 둘러싸는 형태로 설치되는 전기로를 유동방향으로 세 개의 영역으로 분리하여 반응기 경계온도 분포를 조절하였으며 각 경우의 개질가스 조성비를 분석함으로써 경계온도 분포에 따른 개질 성능을 비교하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에서 사용된 수증기 개질기 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 크게 연료와 물을 공급하는 공급부, 개질반응이 일어나는 반응부, 그리고 실험결과를 측정하고 개질성능을 분석하기 위한 계측·분석부로 구성된다.

공급부에서 질량유량계(TSC-230)를 이용하여 CH₄, N₂를 일정 유량으로 반응기에 공급하고, 동시에 3차 증류수를 IWAKI사의 펌프와 발열 밴드(heating band)를

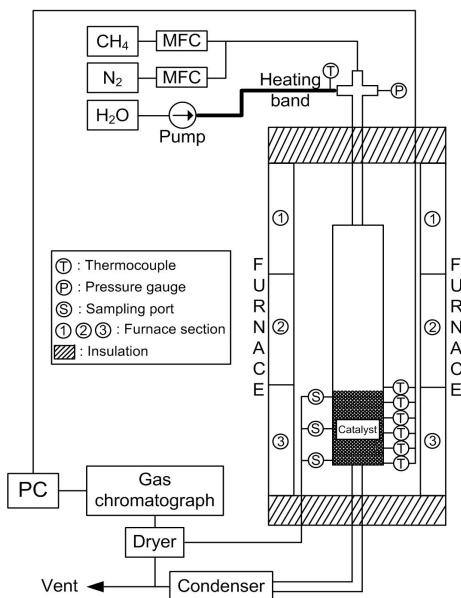


Fig. 1 Experimental setup.

사용하여 수증기로 변환시킨 후 반응기로 공급한다.

반응부에는 길이가 50 cm이고 내경이 5 cm인 원통형 반응기를 사용하였으며 여기에 반응열을 공급하기 위해 반응기를 둘러싸는 형태로 전기로를 설치하였다. 이때 전기로를 유동 방향으로 세부분으로 나누어 설치함으로써 반응기의 경계온도를 영역에 따라 개별적으로 조절하였다. 반응촉매로 루테튬(Ru)을 사용하였고 반응기 끝단 10 cm 길이의 공간에 이를 설치하였다. 촉매층 온도와 개질가스 조성 변화를 확인하기 위해 6개의 열전대(K-type)를 촉매층에 유동 방향으로 설치하였으며 촉매층 상류·중류·하류에 개질가스 표본 추출을 위한 출구를 설치하였다.

개질가스의 조성을 분석하기 위해 기체크로마토그래프(Gas Chromatograph, GC) 시스템(YL Instrument, Acme 6000 GC)을 이용하였다. 반응기에서 추출된 개질가스로부터 수증기를 제거해야 하므로 반응기 후단에 기액분리기 및 제습제를 설치하였으며 촉매층 온도는 데이터 수집장치(Yokogawa, DA 100)를 사용하여 기록하였다.

2.2 실험방법

반응기 경계온도 분포에 따른 개질 성능 변화를 살펴보기 위하여 전기로의 각 영역 온도를 Table 1과 같이 조절하였다. CH₄를 이용한 수증기 개질은 그 동작온도가 800~1000°C 정도이므로⁽²⁾ 본 연구에서 각 영역의 경계온도를 평균 온도 800°C로 설정하였다. 첫 번째는 경계온도가 일정한 경우, 두 번째는 유동방향에 대해 경계 온도가 올라가는 경우, 세 번째는 반대로 경계 온도가 내려가는 경우이다. 또한 촉매층 위치에 따른 개질 성능을 비교하기 위해 촉매층을 전기로 두 번째 영역과 세 번째 영역에 설치하여 각각 성능평가를 수행하였으며 Fig. 1은 전기로 세 번째 영역에 촉매층이 위치한 모습이다.

메탄의 공급유량은 0.1 mol/min으로 고정하였고, 증기 대 탄소비(Steam to Carbon Ratio, SCR)는 2로 유지하였다. 개질가스를 구성하고 있는 기체의 비율을 분석하기 위해 반응기 내에서 어떠한 기체와도 반응하지 않는 질소를 인위적으로 0.1 mol/min의 유량으로 공급하였고, 개질가스 중 일부를 기체크로마토그래프를 이용하여 성분과 조성비를 분석한 후, 이미 알고 있는 질소유량으로부터 각 기체들의 유량을 산정하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 화학반응 모델

CH₄를 이용한 수증기 개질기에서 발생하는 화학반응은 Table 2와 같다.⁽⁵⁾ 반응기 내부에서 발생하는 화

학반응에는 총 5종류의 기체가 관여하며, 개질기에 공급된 CH₄, H₂O가 화학반응에 의해 H₂, CO, CO₂가 생성된다. 개질기 내부에서 총 11종류의 화학반응이 발생하지만 반응(4)~(11)은 반응율이 매우 낮아 무시할 수 있으며 전체 반응은 대부분 반응(1)~(3)에 의해 이루어진다.^(4, 5)

반응(1)은 수증기 개질반응으로 CH₄와 수증기를 CO와 H₂로 변환하는 흡열 반응(endothermic reaction)이며, 반응(2)는 수성가스 전환(Water-Gas Shift, WGS) 반응으로 반응(1)에서 생성된 CO 중 일부가 수증기와 반응하여 CO₂와 H₂로 전환되는 발열 반응(exothermic reaction)이다. 반응(3)은 직접 수증기 개질(Direct Steam Reforming, DSR) 반응으로 CH₄와 수증기가 반응하여 CO 생성없이 곧바로 CO₂와 H₂로 변환되는 흡열 반응이다. 수증기 개질기에서 이와 같은 세 가지 화학반응이 복합적으로 발생하며 전체 반응은 흡열 반응이므로 반응열의 공급이 개질기 성능을 결정하는 중요한 요소임을 알 수 있다.

반응기 경계온도 분포와 촉매층 위치에 따른 개질기 성능을 평가하기 위해 식(1)에 개질누적효율(accumulated reforming efficiency)을 정의하였다.⁽⁶⁾

$$\eta = \frac{C_{outlet, H_2} \times LHV_{H_2} + C_{outlet, CO} \times LHV_{CO}}{C_{inlet, CH_4} \times LHV_{CH_4}} \quad (1)$$

Table 1 Boundary temperature distribution

	T ₁	T ₂	T ₃
Case 1	800 °C	800 °C	800 °C
Case 2	700 °C	800 °C	900 °C
Case 3	900 °C	800 °C	700 °C

Table 2 Chemical reactions and the heat of reaction in the steam reformer

No.	Reaction	Δh [kJ/mol]
(1)	CH ₄ + H ₂ O = CO + 3H ₂	206.1
(2)	CO + H ₂ O = CO ₂ + H ₂	-41.15
(3)	CH ₄ + 2H ₂ O = CO ₂ + 4H ₂	165.0
(4)	CH ₄ + CO ₂ = 2CO + 2H ₂	247.3
(5)	CH ₄ + 3CO ₂ = 4CO + 2H ₂ O	330.0
(6)	CH ₄ = C + 2H ₂	74.82
(7)	2CO = C + CO ₂	-173.3
(8)	CO + H ₂ = C + H ₂ O	-131.3
(9)	CO ₂ + 2H ₂ = C + 2H ₂ O	-90.13
(10)	CH ₄ + 2CO = 3C + 2H ₂ O	-187.6
(11)	CH ₄ + CO ₂ = 2C + 2H ₂ O	-15.3

식(1)은 개질기에 공급된 CH₄가 고온 연료전지의 연료로 사용되는 H₂와 CO로 얼마나 변환되었는지를 나타낸다. 여기서 C와 LHV(lower heating value)는 각 물질의 몰농도와 저위 발열량이다.

3.2 개질성능 평가

개질반응이 일어나는 촉매층에서의 유동방향에 따른 개질가스의 유량 변화를 Fig. 2에 도시하였고 촉매층 입구와 촉매층에서의 온도 분포를 Fig. 3에 나타내었다. 각 그림의 가로축은 10 cm로 채워져 있는 촉매층 길이로 0 cm는 공급된 CH₄와 수증기가 촉매층으로 유입되는 지점을, 10 cm는 개질가스가 촉매층을 빠져나가는 지점을 의미한다. 따라서 Fig. 2는 공급된 CH₄가 촉매층을 통과하면서 물과의 개질반응에 의하여 가스 조성이 어떻게 변화하는지를 보여주고 Fig. 3은 그에 따른 촉매층의 온도 변화를 나타낸다.

개질가스의 유동방향에 따른 조성 변화를 살펴보면 전기로 온도조건이나 촉매층 위치에 관계없이 개질반응에 의하여 CH₄는 줄어들고 H₂, CO, CO₂는 증가하는 모습을 보인다. 이때 Fig 2(a)와 (b)에서 알 수 있듯이 촉매층 상류에서 대부분의 CH₄가 소모되면서 다량의 H₂를 발생시키고, 하류에서 개질반응이 점차 둔화된다.

개질가스 조성변화를 좀 더 상세히 분석하기 위해 Table 2의 개질반응 중 주로 발생하는 반응(1)~(3)을 살펴볼 필요가 있다. CH₄와 수증기가 촉매층에 유입되면서 반응(1)의 SR 반응이나 반응(3)의 DSR 반응이 일어났을 것이며 이에 따라 CH₄는 소모되어 그 유량이 감소하고 나머지 가스의 유량은 개질반응에 의해 증가하였다. 또한 Fig. 3을 살펴보면 촉매층 전단(가로축 : -1 cm)의 공급가스 온도에 비해 촉매층으로 유입된 후(가로축 : 1 cm)의 온도가 급격히 낮아진 것을 알 수 있는데 이로부터 공급가스가 촉매층으로 유입되면서 흡열 반응인 SR 반응과 DSR 반응이 활발히 일어났음을 짐작할 수 있다. 그 이후 유동방향에 따라 촉매층의 온도가 증가하는데 이는 SR 반응과 DSR 반응의 흡열 반응이 일어남에도 불구하고 반응기가 전기로에 의해 가열이 되고 또한 SR 반응에 의해 생성된 CO를 반응물로 하는 WGS 반응의 발열 때문이다.

Fig. 2(c)의 CO는 촉매층에서 유동방향에 따라 꾸준히 증가하지만 그 발생량은 다른 기체에 비해 비교적 적다. 이는 SR 반응으로 생성된 CO가 상당부분 WGS 반응에 의해 CO₂와 H₂로 전환되기 때문이며 촉매층 하류로 갈수록 온도가 높아져 발열 반응이 일어나기 어렵기 때문에 Fig. 2(d)에 보여지는 것처럼 CO₂ 증가가 둔화되며 Fig. 3에 나타난 것처럼 온도상승 폭도 줄어든다.

각 온도 조건에 따른 개질 성능을 비교해보면 촉매

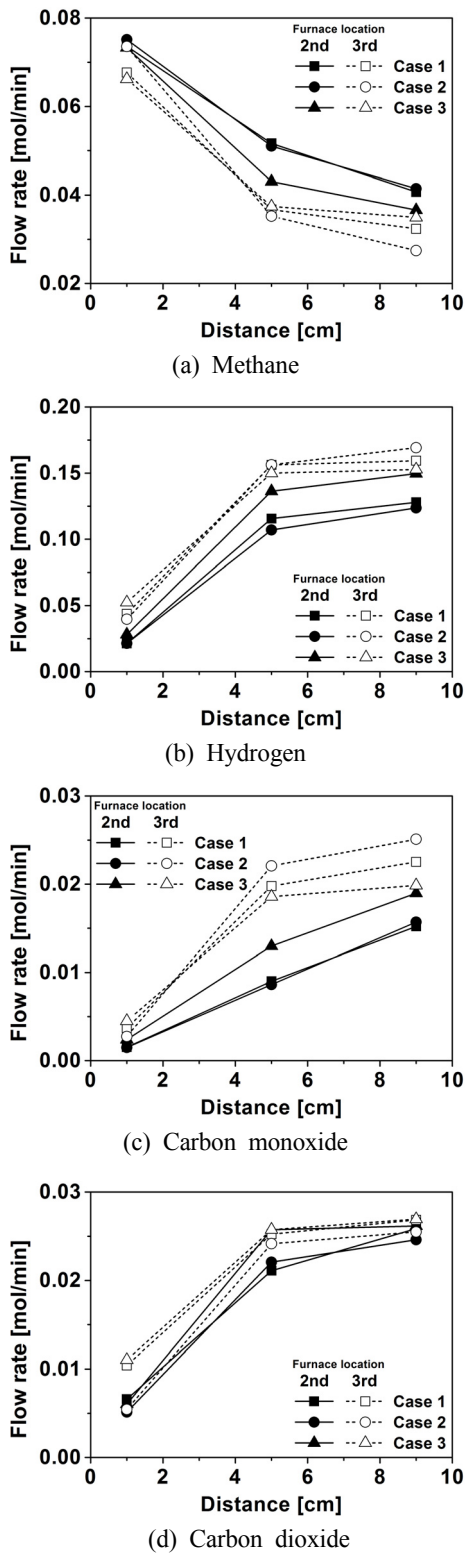


Fig. 2 Variation of gas composition along the catalyst layer.

층이 전기로 두 번째 영역에 위치하였을 때, 촉매층으로 유입되는 공급가스의 온도가 가장 높은 세 번째 경우가 H₂ 전환 특성이 가장 뛰어난 것을 알 수 있다. 이는 촉매층 상류에서 높은 온도 분위기로 인하여 흡열 반응인 SR 반응과 DSR 반응이 활발하게 일어나게 되고, 또한 SR 반응의 생성물인 CO를 반응물로 하여 발생하는 WGS 반응도 활발히 일어났기 때문이다. 그러나 촉매층 공급가스의 온도가 가장 낮은 두 번째 경우는 촉매층 전반에 걸쳐 가장 낮은 개질 성능을 보이며, 또한 전기로 온도에 의해 촉매층 하류의 온도가 첫 번째 경우보다 높아져 발열 반응인 WGS 반응이 상대적으로 둔화되는 것을 알 수 있다. 이는 개질가스가 촉매층 중류에서 하류로 이동하면서 두 번째 경우의 CO 증가가 첫 번째 경우에 비해 상대적으로 큰 반면 CO₂ 증가는 상대적으로 매우 작은 것으로부터 짐작할 수 있다.

촉매층을 전기로 세 번째 영역에 설치하였을 때에는 촉매층 전단에서 공급가스의 온도가 가장 높은 세 번째 경우가 촉매층 상류에서 가장 우수한 개질 성능을 보인다. SR 반응이 가장 활발하여 CO 발생량도 가장 많고 또한 이를 반응물로 하는 WGS 반응에 의해 CO₂ 생성도 가장 많다. 반대로 경계온도 조건으로 인해 공급가스의 온도가 가장 낮은 두 번째 경우는 촉매층 상류에서 가장 낮은 개질 성능을 타나낸다. 그러나 개질가스가 상류에서 하류로 흘러감에 따라 전기로 세 번째 영역의 영향을 받게 되어 Fig. 3과 같이 두 번째 경우의 온도가 가장 높으며 세 번째 경우의 온도는 상대적으로 낮아지는 온도 역전현상이 발생한다. 이에 따라 H₂와 CO 발생량도 두 번째 경우가 가장 많게 되지만 CO₂는 높은 분위기 온도로 인한 WGS 반응의 둔화로 Fig. 2(d)와 같이 특별한 역전현상 없이 상류와 마찬가지로 그 발생량이 가장 적어지게 된다.

촉매층 위치에 따른 CH₄ 소모량과 H₂와 CO 발생량을 살펴보면 촉매층을 전기로 세 번째 영역에 설치하는 경우가 보다 우수한 개질 성능이 나타남을 알 수 있다. 이는 촉매층으로 유입되는 가스온도가 상대적으로 높

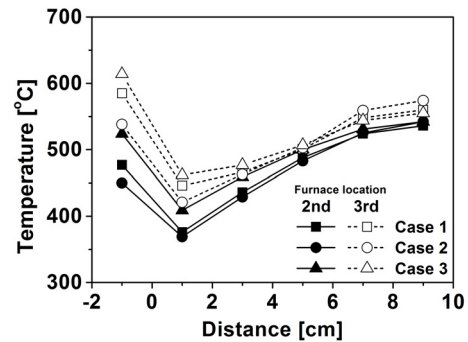


Fig. 3 Temperature distribution along the catalyst layer.

아(Fig. 3) 흡열 반응인 SR 반응이 보다 활발하기 때문이다.

Fig. 4는 촉매층에서의 개질누적효율 변화를 나타낸다. 촉매층 하류로 갈수록 H₂와 CO의 생성이 많아져 개질누적효율이 증가한다. 또한 앞서 기술한 바와 마찬가지로 촉매층이 전기로 두 번째 영역에 위치한 경우에는 세 번째 온도 조건에서 가장 높은 개질 성능이 나타나지만, 촉매층이 전기로 세 번째 영역에 위치한 경우에 두 번째 온도 조건에서 가장 높은 개질 성능이 나타난다. 각 경우의 최대 개질누적효율은 63.3%와 74.8%로 촉매층을 전기로 세 번째 영역에 설치한 경우에 개질누적효율이 보다 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한 촉매층이 전기로 세 번째 영역에 위치한 경우에는 상류에서 하류로 이동함에 따라 개질 성능이 역전되어 상류에서 세 번째 온도 조건이 가장 높은 개질 성능을 보이지만, 하류에서 두 번째 온도 조건이 가장 높은 개질 성능을 보이는 것을 알 수 있다.

앞의 실험결과 중 각 온도 조건에 따른 촉매층 출구 단(9 cm)에서의 개질누적효율을 Fig. 5에 도시하였다. 온도 조건에 관계없이 촉매층을 전기로 세 번째 영역에 설치하는 경우가 두 번째 영역에 설치하는 경우보다 우수한 효율을 나타낸다. 이는 촉매층이 전기로 두 번째

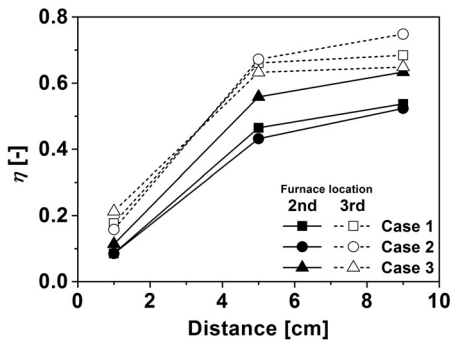


Fig. 4 Variation of accumulated reforming efficiencies along the catalyst layer.

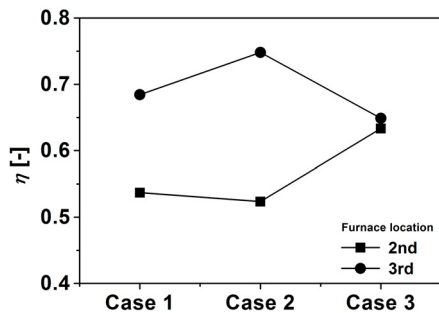


Fig. 5 Accumulated reforming efficiency based on the gas composition at the final exhaust port.

째 영역에 위치하는 경우, 한 단의 전기로에 의해서만 공급가스가 가열되지만 촉매층을 전기로 세 번째 영역에 설치하는 경우에는 공급가스가 두 단의 전기로에 의해 충분히 가열되어 흡열 반응인 SR 반응과 DSR 반응이 보다 활발히 일어나기 때문이다.

최대 효율은 전기로 두 번째 영역에 촉매층을 설치했을 경우, 세 번째 경우의 경계온도 조건($T_1 > T_2 > T_3$)에서 발생하며, 전기로 세 번째 영역에 촉매층을 설치했을 경우, 두 번째 경우의 경계온도 조건($T_1 < T_2 < T_3$)에서 발생한다. 개질누적효율은 전기로 두 번째 영역에 촉매층이 위치할 경우 경계온도 조건에 따라 52.4~63.3%로 분포하였고, 전기로 세 번째 영역에 촉매층이 위치할 경우, 64.9~74.8%로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서 원통형 수증기 개질기 촉매층에서의 개질가스 조성 변화와 온도 분포를 측정하고 개질누적효율을 산정함으로써 개질기 성능평가를 수행하였다. 세 가지의 경계온도 조건과 두 가지의 촉매층 위치에 따른 개질 성능을 비교분석하였으며 그 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

- (1) 촉매층 위치나 경계온도 조건에 관계없이 촉매층 상류에서 대부분의 개질 반응이 이루어졌고 하류에서 상대적으로 개질 반응이 적게 이루어졌다.
- (2) 촉매층으로 유입되는 공급가스의 온도를 최대한 높은 상태에서 개질 반응이 이루어질 때 흡열 반응인 SR 반응과 DSR 반응이 활발히 발생하여 높은 개질 성능을 보였다.
- (3) 전기로 세 번째 영역에 촉매층을 위치시킬 경우 두 번째 영역에 설치할 때보다 모든 경계온도 조건에 있어 높은 개질 성능을 나타내었다.
- (4) 최대 효율은 전기로 세 번째 영역에 촉매층을 설치하고 반응기 경계온도를 유동 방향으로 순차적으로 높일 경우이며, 이때 개질누적효율은 74.8%로 측정되었다.

후 기

본 연구는 한국과학기술연구원의 기관고유사업(과제번호 2E23961)의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Hong, S. A., 2012, The key of a low carbon green growth: The hydrogen economy, The Science and Technology,

- Vol. 515, pp. 10-15.
2. Chaubey, R. C., Sahu, S., James, O. O., and Maity, S., 2013, A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources, *Renewable and Sustainable Energy*, Vol. 23, pp. 443-462.
 3. Park, J. G., Lee, S. K., Bae, J. M., and Kim, M. J., 2009, Numerical study on the performance and the heat flux of a coaxial cylindrical steam reformer for hydrogen production, *Transaction of the Korean Society Mechanical Engineers (B)*, Vol. 33, No. 9, pp. 709-717.
 4. Kim, S., Han, H. S., Kim, S. Y., and Hyun, J. M., 2011, Effect of boundary temperature distributions on the outlet gas composition of the cylindrical steam reformer, *Korean Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering*, Vol. 23, No. 6, pp. 383-391.
 5. Xu, J. and Froment, G. F., 1989, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, *AIChE Journal*, Vol. 35, No. 1, pp. 88-96.
 6. Halabi, M. H., de Croon, M. H. J. M., van der Schaaf, J., Cobden, P. D., and Schouten, J. C., 2008, Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 137, No. 3, pp. 568-578.